

UNIVERSITÉ DE PARIS
FACULTÉ DE PHARMACIE
ANNÉE 1929-1930 N° 26

Etude Physico-Chimique et Physiologique des eaux distillées aromatiques

THÈSE
pour l'obtention du Diplôme de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le 5 Juillet 1930

PAR

F. GRÉGOIRE

Chef des Travaux à la Faculté des Sciences de Rennes
Ingénieur-Chimiste (E. C. A. L.)
Licencié-ès-Sciences physiques

JURY { MM. GORIS, *Président.*
COUTIÈRE, *Professeur,*
FABRE, *Agrégé.*

PARIS
LIBRAIRIE LE FRANÇOIS
91, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 91

1930

UNIVERSITÉ DE PARIS
FACULTÉ DE PHARMACIE
ANNÉE 1929-1930 N° 26

Etude Physico-Chimique et Physiologique des eaux distillées aromatiques

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le Juillet 1930

PAR

F. GRÉGOIRE

Chef des Travaux à la Faculté des Sciences de Rennes
Ingénieur-Chimiste (E. C. I. L.)
Licencié-ès-Sciences physiques

JURY { MM. GORIS, *Président.*
 COUTIÈRE, *Professeur,*
 FABRE, *Agrégé.*

PARIS
LIBRAIRIE LE FRANÇOIS
91, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 91

1930

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. RADAIS, *Doyen*, O. ✱, ☼ I.
 PERROT, *Assesseur*, O. ✱, ☼ I.
 G. DURSENT, *Secrétaire*, ✱, ☼ I.

PROFESSEURS

MM. RADAIS, O. ✱, ☼ I.	Cryptogamie-Microbiologie.
BÉHAL, Membre de l'Institut, G. O. ✱, ☼ I.	Chimie organique.
PERROT, O. ✱, ☼ I.	Histoire Naturelle des Médicaments
COUTIERE, O. ✱, ☼ I.	Zoologie.
GRIMBERT, ✱, ☼ I.	Chimie biologique.
LEBEAU, O. ✱, ☼ I.	Pharmacie chimique.
DELEPINE, O. ✱, ☼ I.	Hydrologie et Hyg ^{ne} .
GUERBET, ✱, ☼ I.	Toxicologie.
BOUGAULT, ✱, ☼ I.	Chimie analytique.
GORIS, ✱, ☼ I.	Pharm ^{ie} galénique.
GUÉRIN, ✱, ☼ I.	Botanique Générale.
TASSILLY, ✱, ☼ I.	Physique.
DAMIENS, ✱, ☼ I.	Chimie minérale.

Professeur honoraire : M. A. VILLERS, ✱, ☼ I.

CHARGÉS DE COURS

MM. SOMMELET, ✱, ☼ I.	Minéralogie.
MARC HONNORAT, ✱, ☼ I.	Législation et Déontologie pharmac.
LUTZ, ✱, ☼ I.	Cryptogamie.
LAUNOY, O. ✱, ☼ I.	Pharmacodynamie.

AGREGÉS EN EXERCICE

MM. SOMMELET, ✱, ☼ I.	MM. PICON, ☼ I.
LUTZ, ✱, ☼ I.	FABRE, ☼ A.
LAUNOY, O. ✱, ☼ I.	MASCRÉ, ☼ I.
HÉRISSEY, O. ✱, ☼ I.	FLEURY, ☼ I.
DELABY, ✱, ☼ I.	BACH, ☼ I.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. N... Chimie générale.
 FABRE et FLEURY, ☼ A., *agregés*
 chargés des travaux de Chimie analytique.
 SOUÈGES, ☼ A. Micrographie.
 LEROUX, ☼ I. Physique.
 DEVAL, ☼ I. Microbiologie.
 HÉRISSEY, O. ✱, ☼ I., DELABY, ✱, ☼ A., et PICON, ☼ I. :
agregés, chargés des travaux généraux de 4^e année.
Bibliothécaire en Chef : M. BEAULIEUX, ☼ I.

A MES PARENTS

A MON FRERE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INTRODUCTION

Une vieille pratique de famille nous a rendues familières les distillations de fleurs. Cette industrie si ancienne fut localisée longtemps en France à quelques communes de la Côte d'Azur où un climat particulièrement tempéré permet la culture de l'oranger, lequel reste le type des arbres à fleurs odorantes.

Une récolte moyenne de fleurs d'oranger dans les Alpes-Maritimes atteint deux millions de kilogs, au prix actuel de dix francs le kilo. Les trois-quarts environ de la valeur globale sont attribués à l'essence de néroli, le quart restant à l'eau distillée qui en est le sous-produit.

C'est donc une somme de cinq millions de francs annuellement pour l'eau de fleurs d'oranger seule.

Après la récolte qui dure tout le mois de mai les arbres sont taillés ; ces « brouts » d'oranger sont à leur tour distillés. « L'eau de brouts », assez semblable à l'eau de fleurs d'oranger mais moins fine à l'odorat, un peu âpre au goût, a une valeur de un cinquième à peine de celle-ci.

La caractérisation de l'eau de fleurs d'oranger présente un intérêt commercial et scientifique. Nous en dirons de même des autres eaux aromatiques inscrites au Codex qui n'échappent pas toujours aux adultérations.

Nous avons voulu apporter notre part aux patients efforts de nombreux chercheurs qui ont essayé de trouver des critères sûrs et faciles à déterminer permettant de déceler ces adultérations. Leurs travaux ont été analysés ou mentionnés par M. le Professeur JUILLET (1) jusqu'à 1914. Depuis, nous signalerons particulièrement les publications de MM. GORIS et VICHNIAC (2), BONIS (6), J. SERRE (5), KLING, FLORENTIN et GELIN (7), MORVILLEZ et M^{lle} DEFOSSEZ (10).

On a utilisé comme critères les abaissements cryoscopiques, les extraits, les indices d'acidité, d'éther, d'iode, de permanganate, la caractérisation ou le dosage d'un constituant.

De notre côté nous étudierons à ce point de vue le pH comparé à l'acidité moléculaire et surtout la fluorescence.

Au cours de cette étude nous suivrons l'évolution des eaux distillées aromatiques suivant leur âge et leurs conditions de conservation en mesurant leur pH et leur acidité ou la fluorescence pour les eaux d'oranger.

Avant d'aborder l'exposé de nos expériences nous remplirons un agréable devoir.

Nous remercions d'abord Monsieur le Professeur GORIS, Directeur de la Pharmacie Centrale des Hôpi-

taux, qui, après avoir accepté la présidence de cette thèse, nous a toujours accueilli avec une paternelle bienveillance au cours de notre longue mise au point. Qu'il veuille bien croire à notre très sincère et vive reconnaissance.

L'intérêt porté par M. le Professeur PERROT à cette étude témoigne que le Président du Comité interministériel des plantes médicinales et à essences, Directeur de l'Office des matières premières de parfumerie, a le souci de la prospérité de cette industrie.

Nos mesures physico-chimiques ont été faites sous la direction dévouée autant que cordiale de M. CONDUCHÉ, Professeur à la Faculté des Sciences et à l'Ecole de Pharmacie de Rennes. M. le Professeur BODIN, dont la compétence est bien connue, a bien voulu examiner nos préparations de microorganismes. Quant à l'étude physiologique elle a été possible grâce à M. le Docteur LEFEUVRE, Professeur de Physiologie à l'Ecole de Médecine de Rennes, avec lequel nous avons été très heureux d'apprendre et mettre au point la technique si minutieuse et délicate de la perfusion à travers le cœur de grenouille.

Nous signalerons les précieux services qui nous ont été rendus par notre ami le Docteur CAILLE, Professeur de Chimie générale à l'Ecole de Pharmacie de Rennes, qui a bien voulu nous expliquer en détail le fonctionnement de son appareil et nous guider dans l'usage de cet instrument si commode.

Que ces savants Professeurs veuillent bien trouver ici l'assurance de toute notre reconnaissance.

Enfin nous remercions cordialement notre ami J. RIPERT, Docteur ès-sciences, qui a mis à notre disposition l'appareil de mesure de fluorescence dont il est l'inventeur ; grâce à sa collaboration nous en avons tiré le meilleur parti.

PREMIERE PARTIE

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES EAUX AROMATIQUES

Pour comprendre les caractères chimiques que nous allons donner des eaux distillées aromatiques, nous nous permettons de rappeler en détail les conditions de préparation et de conservation de ces eaux.

La distillation des fleurs d'oranger s'effectue d'ordinaire dans des alambics en cuivre étamé avec serpentín en étain fin. Les serpentins en cuivre étamé s'altèrent et ont besoin de recevoir un nouvel étamage tous les dix ans environ, car la mise à nu du cuivre donne une essence plus colorée et quelques « crasses ».

On conserve l'eau le plus souvent dans des réservoirs cylindriques en cuivre étamé de 2.000 à 10.000 litres. Leur usage est fort long, mais il faut procéder à un étamage soigneux tous les vingt ans environ ; malgré l'épaisseur de la couche d'étain fin celle-ci

s'altère, surtout avec le contact de l'eau de feuilles d'oranger.

On peut conclure de cette pratique que les eaux peuvent contenir des traces métalliques impossibles à déceler chimiquement, mais qui ont peut-être une certaine importance sur le développement futur des micro-organismes. En tous cas il n'y a pas à craindre de contaminations alcalines comme pourraient en donner au contact de la vapeur d'eau des verres plus ou moins durs (8).

Tout le matériel d'eaux aromatiques qui nous a servi pour nos expériences et déterminations nous a été fourni par la maison H. GRÉGOIRE et fils, à Le Cannet (A.-M.). Nos attaches familiales avec cette maison nous permettent d'en connaître parfaitement l'origine et d'en garantir l'authenticité.

Acidité

L'acidité des eaux de fleurs d'oranger a été mesurée jusqu'au virage à la phénolphtaléine par M. J. SERRE (5), qui a trouvé 15 mgr. d'équivalence en acide acétique par litre, tandis que MM. KLING, FLORENTIN et GELIN (7) indiquent 24 à 138 mgr.

Pour évaluer l'acidité nous avons versé dans 50 cm³ des différents liquides à examiner toujours exactement 10 gouttes d'une solution à 3 gr. de phénolphtaléine pour 100 cm³ d'alcool à 95°, puis 20 cm³ Na OH N/100 et décoloration par SO⁴ H² N/100. L'es-

sai à blanc exige $1 \text{ cm}^3 \text{ Na OH N}/100$; nous en avons désormais tenu compte.

Voici quelques mesures effectuées le 1^{er} juin 1930 exprimées en mgr d'acide acétique par litre.

Eau de fleurs d'oranger :

Récolte 1930	{	tête	200 mgr. (pH : 5,1)
		queue	100 mgr. (pH : 5,45)
		kilo-kilo..	75 mgr. (pH : 5,2)
Récolte 1929	{	tête	50 mgr. (pH : 5,85)
		queue.....	33 mgr.
		kilo-kilo..	30 mgr. (pH : 6,2)

Eau de brouts d'oranger :

Récolte 1930	(2 l. pour 1 kg. filante)	25 mgr.	(pH : 5,6)
— 1929	—	60 mgr.	(pH : 4,6)
— 1928	—	0 mgr.	(pH : 6,9)
— 1927	—	0 mgr.	(pH : 6,1)

Eau de roses de mai :

Récolte 1929	—	55 mgr.	
—	—	25 mgr.	(pH : 5,3)

Eau de noyaux à 100 mgr. H C N, vieille (pH : 7,05)
— 50 mgr. (pH : 7,05)

Nous commenterons ces résultats après l'étude de l'acidité ionique.

Etude du pH et de ses variations

Nous avons pensé que la concentration des ions Hydrogène, dont l'importance a été signalée dans tous les domaines de la Chimie appliquée, devait être envisagée ici et avoir une importance plus grande que l'acidité moléculaire.

Pour cette détermination la méthode électrométrique exige de telles précautions pour la confection et la reproduction de l'électrode d'H que sa précision apparente nous semble, dans la pratique, trop souvent illusoire. De plus, les eaux utilisées sont peu colorées et le cas des milieux troubles ou fortement colorés dans lesquels cette méthode est seule employée n'était pas à envisager ici.

Nous lui avons préféré la méthode colorimétrique et avons utilisé à cet effet l'ionocolorimètre du Docteur CAILLE construit par la firme JOBIN et YVON.

Nous avons trouvé que cette méthode nous permettait de mesurer sans difficulté les pH des solutions à 0,1 près.

Nous nous permettons d'indiquer rapidement le principe des méthodes employées.

Mesure du pH

Un volume déterminé de solution est additionné d'une quantité connue d'un des indicateurs indiqués par CLARK et LUBS (3) ; il se développe une teinte correspondant à son pH. Cette teinte peut être consi-

dérée comme résultant de la superposition de deux teintes, une due à un tautomère A qui représente l'état du colorant en milieu acide, l'autre due au tautomère B qui est l'état du colorant en milieu basique. Avec notre pH nous avons une quantité a de A et b de B qui sont caractéristiques de ce pH. Pour avoir ces quantités ou plutôt le rapport a/b nous comparons colorimétriquement la teinte avec la teinte obtenue par la superposition sur le même rayon lumineux d'une longueur L_a d'une solution de même concentration de colorant mais ne contenant que A et d'une longueur L_b d'une solution également de même concentration mais ne contenant que B.

La même teinte est obtenue évidemment quand on a :

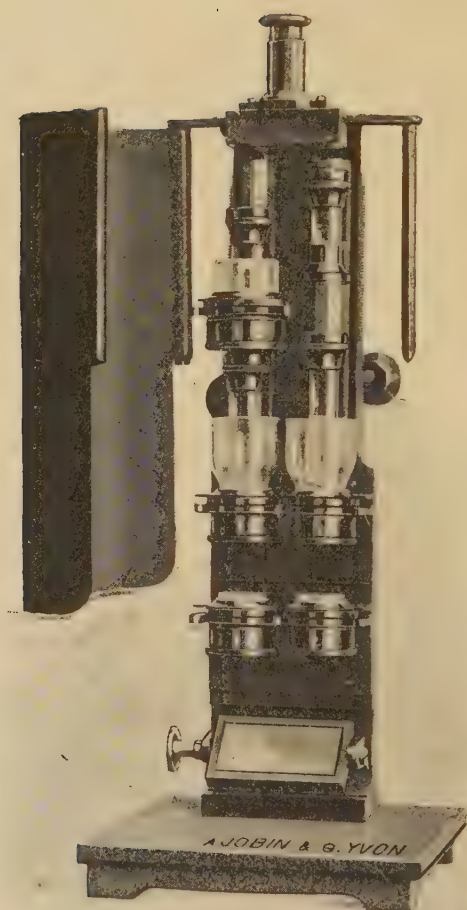
$$\frac{a}{b} = \frac{L_a}{L_b} = \lambda$$

Le rapport des longueurs λ est indiqué par l'appareil et une étude préalable a permis de connaître la valeur du pH en fonction de λ (dans l'appareil ce λ est traduit par la position n du repère).

Description de l'appareil : L'iono-colorimètre comprend les éléments suivants, tous amovibles :

1° Une cuve supérieure S^1 qui est entraînée dans le même mouvement que le piston D^1 quand on manœuvre le bouton E^1 . Le fond T^1 est démontable.

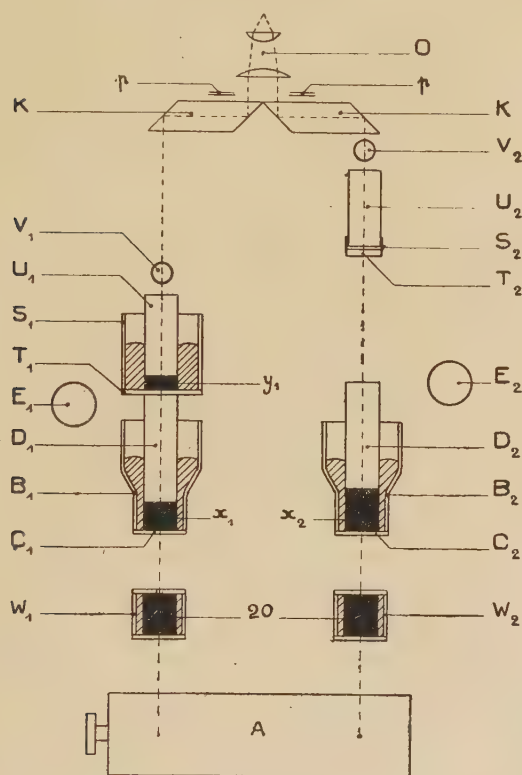
2° Au-dessus de cette cuve, un piston U^1 qu'on peut monter ou descendre quand on a desserré le bouton



IONO-COLORIMETRE CAILLE

Pour l'expérience, l'observateur est derrière, du côté où se trouvent les échelles millimétriques qui font connaître les hauteurs utiles de liquides.

de blocage V^1 . (Il convient de le remonter à fond de course quand on veut dégager la cuve S^1 en particulier pour la nettoyer ou pour la remplir.)



IONO-COLORIMETRE CAILLE

Dans cette figure, sont représentées en noir plein les hauteurs utiles des divers liquides, c'est-à-dire les hauteurs traversées par la lumière. Pour une position donnée du piston supérieur U^1 , la somme x^1+y est constante, car le bouton E^1 déplace solidement le piston D^1 et la cuve S^1 .

3° Sur l'autre parcours, par raison de symétrie, un piston U^2 sur lequel se chausse une bonnette S^2 portant un obturateur T^2 ; ce piston est constamment bloqué vers le haut de sa course par le bouton V^2 .

4° Deux cuves de compensations W^1 et W^2 ayant la même hauteur de 20 mm. Leur fond est démontable; elles se recouvrent à l'aide d'obturateurs en verre.

Méthode opératoire : On place dans la cuve supérieure S la solution Σ_a formée avec un volume V (15 cm^3 par exemple) d'eau additionnée d'un volume v ($\frac{1}{2}$ cm^3 par exemple) de la solution-mère du colorant; une goutte d'un acide normal est ajoutée pour lui donner un pH nettement bas. Dans ces conditions le colorant est entièrement sous la forme A .

Dans la cuve inférieure B , on place de la solution Σ_b , formée avec un même volume V d'eau additionnée du volume v de la solution-mère du colorant; une goutte d'alcali normal permet à cette solution de ne contenir que le tautomètre B .

Dans la cuve B^2 on place de la solution à examiner à laquelle on a ajouté pour un volume V un même volume v de la solution-mère du colorant.

On règle l'appareil de façon que la longueur L_v du rayon lumineux compris dans la solution à examiner (cuve B^2) soit égale à la somme des longueurs des rayons lumineux L_a dans la cuve S et L_b dans la cuve B^1 .

Pour ce réglage de l'appareil au départ on donne

par exemple à L_v la longueur 30 mm. comptée sur la graduation de l'appareil (le repère de la graduation de gauche pour l'observateur regardant les graduations est amené à la division 30).

On fixe la somme $L_a + L_b$ à la même valeur en amenant le repère de droite à la même division 30 et en descendant à fond le bloc U^1 que l'on fixe à demeure en déplaçant les cuves.

On amène alors expérimentalement les teintes à la même valeur quand on les examine dans la lunette et on lit la position n du repère à droite.

La correspondance entre les pH et n se traduit par une série de courbes que nous avons tracées d'après les résultats vérifiés par nous de CLARK et LUBS et que nous donnons en tableau. Les graduations n d'appareil sont portées en ordonnées, les valeurs des pH correspondantes en abscisses.

L'expérience nous a montré que l'œil permet de mesurer avec précision et à une unité près n , sauf peut-être aux extrémités des courbes. Notre tableau montre que la précision, sauf dans ces zones extrêmes, est supérieure à 0,1 sur les pH ainsi déterminées.

Nous devons remarquer que la nature des colorants employés est capitale. La détermination est en effet plutôt une comparaison de teintes qu'une mesure colorimétrique proprement dite. C'est d'ailleurs ce fait qui lui communique une grande sensibilité. Mais on comprend qu'il est essentiel d'employer toujours des colorants exactement de même nature.

Nous nous sommes servis dans ces expériences de

colorants R. A. L., chaque solution-mère provenant du même flacon dont le contenu avait été intimement mélangé. Ces solutions-mères étaient faites à 0,5 pour 1.000 dans l'alcool à 95°.

C'étaient :	pH mesurables :
A Bleu de bromo-phénol.....	3,5 à 4,8
B Rouge de méthyle.....	4,4 à 5,6
C Pourpre de bromocrésol.....	5,7 à 7
D Bleu de bromothymol.....	6,5 à 7,7
E Rouge de phénol.....	7,1 à 8,3
F Rouge de crésol.....	7,5 à 8,7
G Bleu de thymol.....	8,2 à 9,4

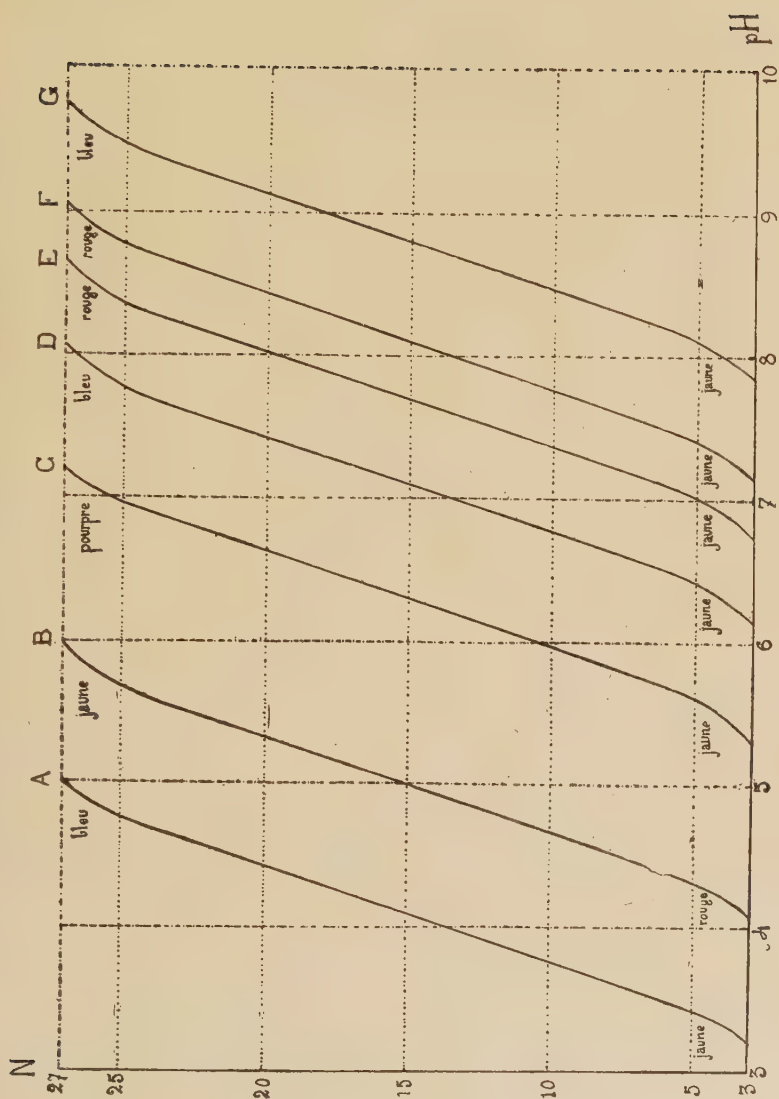
Remarquons que d'autres courbes ont été données par certains chimistes pour étalonner l'appareil ; les différences qui peuvent exister avec nos courbes tiennent en partie à la nature un peu différente des colorants employés.

Ajoutons que ce que nous mesurons est le rapport a/b théoriquement indépendant des valeurs absolues a et b . Il en résulte que, au moins théoriquement, ce qui importe est d'avoir la même concentration de colorant dans les cuves S^1 et B^1 , alors que dans la cuve B^2 , une égalité de concentration précise n'est pas indispensable, pas plus que l'égalité absolue.

$$L_v = L_a + L_b$$

Il en résulte que, à part le soin à donner à l'établissement des liquides de comparaison a et b , les

COURBES D'ETALONNAGE DES INDICATEURS UTILISÉS AU pH



déterminations seront très faciles et pourront être confiées même à des novices ayant une vue normale.

De plus, dans des solutions un peu troubles, il sera possible, en changeant *un peu* la longueur L_v , de faciliter les lectures.

Nous avons essayé d'autres indicateurs que ceux indiqués par CLARK et LUBS. En général ils ne nous ont pas donné satisfaction. Beaucoup, en effet, contiennent au moment du virage plus de deux tautomères A et B, et il en résulte des variations de teinte qu'on ne peut plus considérer comme des superpositions des teintes de ces tautomères A et B. Aussi pratiquement nous nous en sommes tenus aux indicateurs classiques de ces chimistes, tout en souhaitant que d'autres viennent combler quelques vides du tableau.

Eau utilisée. — Bien qu'il ne soit pas nécessaire d'avoir de l'eau distillée de grande pureté pour faire les solutions de comparaison Σ_a et Σ_b , puisque celles-ci sont additionnées d'un excès de réactif acide ou basique, il nous a semblé utile, pour essayer la sensibilité de la méthode, de préparer une eau spécialement neutre.

Cette eau bidistillée a été obtenue d'abord par redistillation sur bichromate sulfurique ; nous n'avons pu ainsi avoir mieux que 6,5 et 6,6 après nouvelle distillation sur baryte. Grâce à deux distillations avec colonne sans aucun adjuvant nous avons réalisé un pH de 6,7/6,8.

Nous nous sommes aperçus, dans les très nombreuses mesures de comparaison faites durant la distillation, de causes d'erreurs considérables et sur lesquelles nous croyons devoir insister puisque la mesure du pH sera certainement, à cause de la commodité de l'appareil du Docteur CAILLE, une des mesures les plus courantes de nos laboratoires.

Ces laboratoires sont plus ou moins grands et plus ou moins ventilés.

Dans certains petits laboratoires mal ventilés où travaillent de nombreux chimistes, la proportion de gaz carbonique dans l'air atteint des valeurs dont on ne se doute guère. Cette proportion d'acide a une très grosse importance lorsqu'on laisse l'eau neutre à étudier en contact précaire avec l'atmosphère à cause de l'absence de tampon. Le pH diminue rapidement, tombant du voisinage de 7 au voisinage de 5, et cette différence se manifeste en très peu de temps au point que dans le courant d'une série de mesures on trouve des nombres absolument discordants.

Ainsi une eau bidistillée amenée à 7,1 au moyen de Na OH N/100 abandonnée une heure dans un bécher faisait 6,75 au bleu de bromothymol.

Une eau amenée à 7,6 faisait après une demi-heure : 7,45 ; après une heure et demie : 7,25.

Par barbotage pendant quatre heures environ de l'air du laboratoire dans une eau amenée à un $\text{pH} = 9$ on est arrivé à trouver un $\text{pH} = 5$.

Donc les solutions dans cet air chargé d'acide carbonique s'acidulent rapidement.

Nous nous permettons d'insister sur cette cause d'erreur que l'on a par trop tendance à négliger et que les conditions défectueuses où nous avons dû un moment travailler ont mis nettement en évidence. Ces conditions défectueuses sont trop souvent celles dans lesquelles doivent travailler les chimistes dans les Universités où les travailleurs sont extrêmement nombreux, comme à Paris par exemple.

En revanche des mesures faites ensuite dans un laboratoire vaste, aéré et prenant son aération sur un jardin, nous ont montré que cette cause d'erreur peut être négligée lorsque les observations ne sont pas trop longues.

La même cause d'erreur intervient pour la mesure de certaines eaux qui ne possèdent guère de tampons leur permettant de garder un pH indépendant des conditions extérieures. Nous avons eu soin de faire nos mesures définitives dans les conditions où cette cause d'erreur n'a pas à intervenir.

Nous avons ainsi étudié dans le petit laboratoire une eau de fleurs d'oranger (queue de distillation) que nous avons vérifié d'abord ne pas posséder de tampons. En effet, cette eau avait été soumise à un vide de 30 mm. pendant trois heures ; elle avait alors un pH de 7,35. Une addition de Na OH N/100 est alors faite goutte à goutte dans la cuve même de l'inocolorimètre qu'on recouvre entre les observations d'une plaque de verre dépoli. Les opérations sont réglées ainsi : addition d'une goutte de soude, agitation, dix minutes de contact, lecture, nouvelle addition, etc. On

obtient une augmentation très progressive du pH suivant une droite ; il n'y a donc pas de tampon sensible. Si on abandonne au contact de l'atmosphère du laboratoire il y a un retour marqué vers l'acidité. Ainsi, pour le bleu de thymol pour 28 gouttes, on était arrivé à 9,2 ; après 26 heures de contact le pH n'était plus que de 8,35 ; remonté ensuite à 7,7 et abandonné 7 heures il est arrivé à 7.

Une autre expérience a été faite avec l'eau de brouts (queue de distillation). 15 cm³ sont mis dans un matras placé dans un bain d'eau à 35°. On fait le vide à la trompe : des bulles se forment sur un cavalier de platine au sein du liquide. On porte à 42° : le dégagement de bulles est achevé. Ayant ainsi privé sensiblement le liquide de CO², on introduit 14 gouttes Na OH N/100 et un demi cm³ rouge de crésol. L'observation du pH après 15 minutes est de 8,4. Après 40 minutes dans la cuve au contact de l'air il n'est plus que de 7,85. Avec 15 gouttes de soude en remonte à 8,7 ; après 36 heures on est retombé à 7,9. L'addition de 34 gouttes remonte seulement à 8,45 qui après deux heures et demie est devenu 8,15.

On voit donc quelle est l'influence considérable du CO² du laboratoire sur des mesures faites sans précautions. Cette cause d'erreur a très souvent échappé car comme on sait, les mesures courantes qui sont des mesures de solutions biologiques comportent des tampons extrêmement énergiques qui rendent le pH complètement indépendant de ces conditions extérieures et par suite mesurable sans difficulté ni précaution.

Nous nous permettons encore une fois d'insister sur la difficulté des mesures faites ici et de la nécessité d'éviter cette très importante cause d'erreur.

Résultats. — Les eaux de fleurs d'oranger que nous avons examinées étaient des eaux dites « kilo-kilo », c'est-à-dire obtenues en recueillant à la distillation industrielle faite sur 250/300 kilogs de fleurs le même poids d'eau et en mélangeant intimement. Ces eaux sont considérées par les distillateurs comme la forme normale et qu'ils fabriquent presque exclusivement. Les différentes variétés commerciales, y compris la forme dite « Codex », ne sont en réalité que des produits de dilution de cette eau normale. La dilution peut être faite soit avec de l'eau distillée pure, soit avec de l'eau de brouts ou des « eaux basses ». Nous nous permettons de remarquer qu'il est regrettable que le Codex impose ainsi une opération permettant toutes les fraudes à partir d'un produit normal.

Nous pourrions comparer ceci à la dilution obligatoire d'un vin d'excellente qualité qui ne devrait être vendu qu'avec son poids d'eau.

Il serait à souhaiter, et c'est le vœu des fabricants honnêtes ainsi que de tous les chimistes qui se sont occupés de la question (6 et 7), que l'eau kilo-kilo devienne la véritable *eau Codex*.

A côté de l'examen de cette eau normale nous avons effectué des mesures sur des eaux que nous avons fait recueillir pendant la distillation industrielle en tête (1^{er} litre recueilli sur 300 l.) et en queue (der-

nier litre sur 300 l.) afin de voir l'influence de cette période sur la composition et le caractère des eaux.

Nous nous réservons d'ailleurs cette année d'étudier non seulement têtes et queues extrêmes, mais les prises faites pendant toute la durée de la distillation.

Ces différentes qualités suivant la période de la distillation ont depuis longtemps frappé les fabricants qui ont remarqué que le parfum décroît avec le progrès de la distillation. Ils séparent parfois, à l'usage de leur clientèle de confiserie, l'eau beaucoup plus parfumée dite « premier bidon » qui passe au début. Quelquefois on poursuit la distillation après avoir recueilli l'eau kilo-kilo ; on obtient ainsi « les eaux basses » qui n'ont presque plus de parfum et sont employées en particulier dans des buts de dilution. Remarquons que les distillateurs ne tiennent pas à la fabrication de ces eaux basses de faible valeur commerciale qui les encombrent et dont la conservation semble de plus douteuse.

Considérons deux distillations sur 300 kilos par exemple de fleurs d'oranger faite l'une au commencement de la récolte (début de mai), l'autre à la fin (début de juin). Il y a une différence de rendement en essence et probablement de composition entre les produits recueillis, essence ou eau. Le rendement en essence est généralement minimum au début d'une récolte (0 gr. 7 à 0 gr. 8 par kilog de fleurs) et maximum à la fin (jusqu'à 2 gr. par kilog), le rendement moyen général étant de 1 gr. environ quand les années ne sont ni froides ni pluvieuses. Il y a donc une évo-

lution biologique de l'arbre à laquelle doivent correspondre de légères modifications chimiques. Ces modifications sont manifestes pour l'essence et l'on fait toujours une « communelle », c'est-à-dire le mélange par agitation de toute la récolte.

Au cours d'une opération l'entraînement doit réaliser une sorte de fractionnement d'où des différences entre les têtes et les queues soit essence soit eau.

En outre, au cours d'une seule opération, la sortie des essences de néroli et de petit-grain est maximum au début et décroît rapidement : le premier demi-litre global entraîne les trois-quarts au moins de l'essence totale.

A titre documentaire nous citerons ces résultats communiqués par MM. GRÉGOIRE :

Distillation de 88 kilogs de fleurs d'oranger

(Juin 1930).

Essence entraînée par le 1 ^{er} demi-litre...	1 cm ³
— 2 ^e — ...	2 cm ³
— 3 ^e — ...	10 cm ³
— 4 ^e — ...	20 cm ³
Essence recueillie jusqu'au 43 ^e litre.....	110 cm ³
— 87 ^e —	25 cm ³

Distillation de 110 kilogs de brouts d'oranger

(Juin 1930).

Essence recueillie jusqu'au 55° litre.....	265 cm ³
— 110° —	15 cm ³
— 160° —	10 cm ³
— 210° —	0 cm ³

A côté des eaux naturelles de distillation on trouve dans le commerce des « extraits » qui permettent de fabriquer des émulsions ayant l'odeur et le caractère apparent des eaux de fleurs d'oranger.

Nous avons étudié et suivi un de ces extraits : il avait un pH = 5,5 mais, contrairement aux eaux naturelles, nous avons trouvé 3 après deux années. Nous avons eu l'occasion de faire une nouvelle dissolution et lui avons trouvé un pH de 6,5.

Nous pouvons donc en conclure que ce produit synthétique n'a pas de pH caractéristique et qu'en tous cas la variation de pH avec le temps ne suit pas du tout la même règle que les eaux naturelles. A noter qu'il ne s'y était pas développé de champignons.

Nous allons grouper en tableau les résultats les plus marquants que nous avons obtenus de l'examen de ces eaux. Ces déterminations se sont faites d'une façon continue depuis plus de deux ans ; elles ont porté sur les récoltes 1927, 1928, 1929 et 1930 que nous avons conservées et suivies dans différentes conditions. Pour l'eau de fleurs d'oranger de la récolte 1927, n'ayant commencé nos déterminations qu'en mars

1928, nous avons admis que le pH à la distillation était celui que nous avons trouvé pour les eaux fraîches de la récolte 1928 ; nous avons d'ailleurs pu avoir une bouteille cachetée et très bien conservée sans champignons de cette récolte 1927 ; à la mesure elle nous a donné le pH que nous avons admis.

Les mesures ont porté sur des eaux non filtrées ; nous avons néanmoins pu voir l'influence de la filtration et mesuré certains pH sur des eaux filtrées. En général la filtration augmente un peu le pH ; c'est ainsi que l'eau de fleurs d'oranger récolte 1928, a, non filtrée, un pH de 4,7, et filtrée de 5, pour la tête ; pour la queue nous avons trouvé 4,7 pour l'eau non filtrée, et 4,8 pour l'eau filtrée.

	pH mesurés sur le même échantillon en			Acidité
	1928	1929	1930	Juin 1930
Eau de fleurs d'oranger :				
Récolte 1927	4,8	6		
	mars mai			
Récolte 1928 : tête.....	4,7	5,6		
	mai	juin		
queue...	4,7	6,8	7,05	
			mai	
kilo-kilo : bonbonne				
en cave	5	5,85	6,1	30 mgr.
kilo-kilo : conserva-				
tion quelconque.	5	6,1	6,8	
Récolte 1929		5,1	5,85	50 mgr.
		mai	mai	
—			6,2	30 mgr.

	pH mesurés sur le même échantillon en				Acidité Juin 1930
	1928	1929	1930		
Récolte 1930 : tête....			5,1		200 mgr.
			mai		
queue....			5,45		100 mgr.
kilo-kilo.			5,2		75 mgr.
Eau de <i>brouts d'oranger</i> :					
Récolte 1927 : tête....	4	4,8	6,8	7,1	0 mgr.
queue...	3,8	4,2	7		
	mars	mai			
Récolte 1928 : kilo-kilo :					
éch. bien bouché sans					
champignons		4,2	4,6	4,6	60 mgr.
		mai	juin	mai	
Récolte 1928 : kilo-kilo :					
conserv. quelconque.		4,2	6,3	6,9	0 mgr.
Récolte 1929 : tête....			5,2		
			mai		
queue...			4,5		
Récolte 1930 : (à 2 l.					
pour 1 k.) à l'arrivée.				5,6	25 mgr.
Récolte 1930 : (à 2 l.					
pour 1 kilo) après					
8 jours, eau filante.				5,6	
Eau de <i>roses</i> :					
Récolte 1927	4,9	5,15	6,55	6,75	
	mars	mai	juin	juin	
Récolte 1929			3,9	5,3	25 mgr.
			juin	juin	
Eau de <i>géranium</i> :					
Récolte 1928	6,45	6,5	6,5		
	mai	juin	mai		

	pH mesurés sur le même échantillon en			Acidité Juin 1930
	1928	1929	1930	
<i>Eau de menthe :</i>				
Récolte 1928	3,6	3,5	3,55	
<i>Eau de menthe de rectification 1928</i>				
	4,9	5		
<i>Eau de laurier-cerise :</i>				
Récolte 1928 : tête....	4,3	5,6	5,7	
	mai	sept.	mai	
queue...	4,6	4,7	5,3	
Codex..	4,3	6,15	6,7	
<i>Eau de noyaux</i>				
à 100 mgr. H C N pour				
100 cm ³	6,2	7,05		50 mgr.
<i>Eaux artificielles :</i>				
Fleurs d'oranger	5,5	3,2		
	mai	sept.		
Roses	5,6	3,2	3,2	
	mai	juin	juin	
Roses	5,5	5,9	7,5	
Solution à 100 mgr.				
H C N pour 100 cm ³	6,45	6,8		
	mai	juin		

A l'examen de ce tableau on peut se convaincre de la concordance des résultats obtenus.

Les eaux de distillation immédiate ont toujours fourni les pH les plus faibles : le minimum que nous avons observé est $\text{pH} = 3,8$ (une eau synthétique de roses obtenue par distillation avait un pH de 3,2). Sauf une exception à signaler, celle d'une eau de menthe

cohobée qui est restée stable à 3,5/3,6, toutes les eaux examinées tendent à 7, plus ou moins rapidement suivant les conditions auxquelles elles sont soumises : récipients clos ou non, microorganismes plus ou moins nombreux, température, lumière. Autour de 7 il semble y avoir un freinage, un blocage même ; notre détermination extrême a été 7,05 pour les eaux naturelles et 7,5 pour une eau de roses synthétique.

De même l'acidité mesurée en présence de phénol-phtaléine décroît pour tendre à 0. Là encore nous avons enregistré le maximum à la sortie des alambics.

Cette diminution progressive d'acidité et de concentration d'ions H est probablement facteur principal de l'altération des eaux aromatiques. Elle est favorisée par un séjour dans des récipients ouverts qui permet un départ aisé de l'acidité volatile, surtout avec une température supérieure à 15° et offrant des variations diurnes et nocturnes. Le pH devient alors moins acide et les spores de *Penicillium* donnent un mycelium de plus en plus abondant qui se nourrit aux dépens des constituants chimiques de l'eau ; les acides organiques servent d'aliments de choix (chacun connaît les altérations de solutions d'acides tartrique ou citrique).

On s'explique ainsi que progressivement le pH tombe à 7 et l'acidité à 0.

Par contre nous avons vu de l'eau de fleurs d'oranger cachetée dès sa fabrication et qui, après quinze ans de séjour à l'obscurité dans une cave fraîche, était parfaitement limpide et incolore, sans aucun champi-

gnon ; son bouquet avait une grande finesse à défaut d'une intensité probablement diminuée.

Le pH de l'eau de feuilles d'oranger est un peu plus acide que celui de l'eau de fleurs. Nous pensons que c'est la raison de sa meilleure conservation (nous avons gardé un flacon bouché en cave obscure et fraîche pendant deux ans avec le même pH = 4,6 et sans moisissure).

Conclusion pratique. — Au point de vue de la conservation pratique de ces eaux à l'officine nous recommandons instamment de les garder en cave fraîche et obscure, dans des récipients bien bouchés munis de bouchons paraffinés.

Un récipient très pratique est le baril en verre à robinet, dont la partie supérieure porte un couvercle, laissant seulement passer l'air permettant l'écoulement.

Le cylindre en tôle galvanisée, moins fragile et plus grand, a des partisans de plus en plus nombreux. Il est très commode comme maniement, réalise l'encombrement minimum ; il réduit les frais de transport et d'emballage, les premiers par son poids relatif moindre que la bonbonne de même contenance, les seconds par la possibilité de nombreux aller et retour.

Des traces de zinc peuvent s'y dissoudre ? M. GUYOT (4) prétend que l'altération verte qu'il a trouvée, due à un bacille dans l'eau de fleurs d'oranger, « ne s'est jamais produite dans des estagnons en zinc » ; mieux, que « le zinc décolore l'eau de fleurs

d'oranger altérée et la couleur n'y apparaît point à la suite ». Nous n'avons pas eu à notre disposition de l'eau de fleurs d'oranger « verte ». Mais nous sommes moins optimistes au sujet des « *Penicillium* » et « *Aspergillus* ».

Nous croyons très pratique pour le pharmacien l'emploi de cylindres de cinquante litres en tôle soigneusement galvanisée où il conservera son approvisionnement d'eau de fleurs d'oranger, renouvelé dès la fin de chaque récolte. En plus des avantages signalés ils offrent le minimum d'agitation à l'air, de contamination par un bouchon qui risque d'être souillé par les poussières ; enfin les champignons, s'il s'en forme, sont suffisamment lourds pour se rassembler au fond, au-dessus du robinet. Si les prélèvements sont faits au fur et à mesure des besoins il n'y a pas lieu de filtrer.

Mesure de viscosité

Un échantillon d'eau de fleurs d'oranger abandonné à l'air étant devenu filant au point de ne plus passer à travers un filtre fut examiné à l'appareil de Baume comparativement à l'eau distillée ordinaire et à l'eau de fleurs d'oranger fraîche :

Eau distillée :

$T = 21^{\circ},5$ Ecoulement 6,5 sec. (0,0116 dynes).

Eau de fleurs d'oranger fraîche :

$T = 21^{\circ},5$ Ecoulement 6,5 sec. (0,0116 dynes).

Eau de fleurs d'oranger filante :

$T = 21^{\circ}$ Ecoulement 8 sec. (0,0128 dynes).

Nous tirons comme conclusion que les eaux fraîches doivent avoir la même viscosité que l'eau distillée mais qu'il est possible d'avoir des différences.

Nous avons à voir si des différences si nettes de viscosité pouvaient se relier avec une différence de pH entre une solution visqueuse et une solution analogue normale.

Une eau de brouts de la récolte 1930 nous avait donné le 20 mai, $\text{pH} = 5,6$. Une portion conservée dans un flacon à part est devenue très nettement filante ; nous avons pris son pH le 1^{er} juin et trouvé la même valeur 5,6. Il faut donc en conclure que ce n'est pas la variation du pH qui influe sur la viscosité plus ou moins grande de ces eaux mais plutôt l'existence fortuite d'un ferment viscosant. Or, le dépôt examiné n'a montré la présence que d'un seul organisme vivant : le *Penicillium glaucum*. C'est là un nouvel exemple du polymorphisme et des actions diverses de ce champignon.

Indiquons d'ailleurs que nous avons trouvé pour l'eau de fleurs d'oranger visqueuse dont nous avons indiqué la mesure un $\text{pH} = 5,8$ à peu près de l'ordre du pH des eaux de cette récolte (ordre de 6).

Mesure de conductibilité

Afin de connaître l'état électrique des composants nous avons mesuré la « conductibilité ». Pour l'eau de fleurs d'oranger la cryoscopie donnait un abaissement de $0^{\circ},04$ à $0^{\circ},06$, donc correspondant à un centième de molécule-gramme de Cl K par litre ; nous avons trouvé une résistance trois fois plus grande que celle qui correspondrait à une solution purement saline. Ceci laisse supposer que les deux tiers de l'abaissement sont dus à des molécules organiques non hydrolysées.

Ces mesures ont été faites avec les précautions convenables en employant la méthode de Kolrhaus au téléphone. Les nombres que nous avons trouvés correspondent à des résistances extrêmement grandes, et il nous paraît — comme la moindre impureté saline peut changer considérablement ces résistances, — qu'il n'y a pas lieu d'utiliser ce procédé dans la pratique.

Les nombres que nous avons sont néanmoins intéressants car nous étions sûrs de la pureté des eaux examinées.

Coloration

Les eaux de fleurs d'oranger sont souvent colorées légèrement en jaune ambré ; le dépôt brun qui s'y

forme, soit rassemblé sur les champignons, soit adhérent aux parois des bouteilles, est assez soluble dans l'alcool.

On pourra rechercher comme origine de cette coloration soit les champignons, soit la lumière avec ou sans intervention de l'air. Or, les champignons nous semblent devoir être mis hors de cause : des eaux conservées à l'obscurité au contact de très nombreux champignons qui s'y étaient formées, n'étaient pas colorées. En revanche, la lumière joue un rôle capital.

Parmi les constituants connus de l'eau de fleurs d'oranger l'anthranilate de méthyle semble jouer un rôle prépondérant. Nous avons fait une dissolution de ce corps à 50 mgr. par litre ; elle s'est colorée très fortement en jaune ambré à la lumière.

Il est possible de faire disparaître cette coloration, qui se comporte comme une teinture ordinaire, en agitant avec des charbons qui fixent cette teinture ; le verre des flacons fixe également par adhérence cette couleur comme il est capable de fixer un certain nombre de colorants classiques. Les dépôts de champignons semblent prendre et ramasser cette teinture.

Étude de la fluorescence des eaux d'oranger

Etant donnée l'importance des nouvelles méthodes physico-chimiques appliquées de plus en plus aux drogues végétales et animales pour la détermination de leur pureté, de leur état de conservation, il nous a semblé qu'un essai des différentes eaux d'oranger en lumière de Wood s'imposait.

Il était intéressant de savoir si la fluorescence de ces différentes eaux était due aux traces d'anthranilate de méthyle dont la présence est constante dans les eaux de fleurs et discutée dans les eaux de brouts.

L'appareillage Panscope-Bernheim employé se compose essentiellement d'un tube en quartz à vapeur de mercure dont le rayonnement est filtré par un écran en verre spécial dit de Wood laissant passer les radiations ultra-violettes de 3.100 à 3.650 Angström. Ces filtres sont spécialement étudiés pour ne laisser passer aucune lumière visible pouvant gêner l'observateur.

Le phénomène de fluorescence a toujours été observé dans des conditions identiques, c'est-à-dire :

1°) le débit du brûleur à vapeur de mercure était contrôlé par un ampéremètre branché sur le circuit électrique ;

2°) les liquides étaient versés dans des coupelles en quartz de diamètres identiques et disposées devant le filtre de manière à ce que le faisceau ultra-violet tombe perpendiculairement à la surface du liquide à une distance invariable.

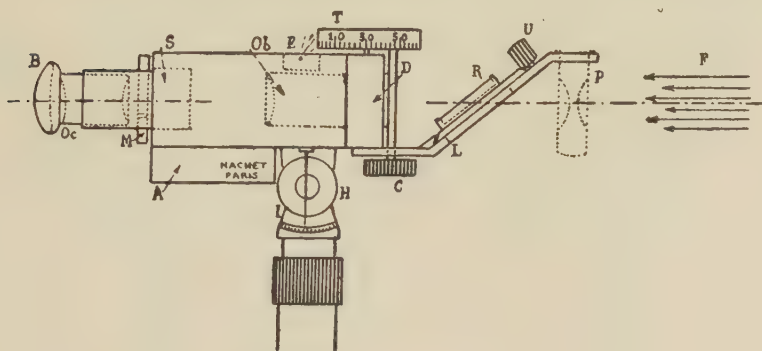


COMPARATEUR PHOTOMÉTRIQUE
RIPERT-BERNHEIM

La qualité des fluorescences pour toutes les eaux examinées est la même et la teinte moyenne perçue par l'œil est bleu-lavande. Des différences impor-

tantes ne se manifestent que dans les variations d'intensité de la fluorescence. Il était donc intéressant de faire des mesures de ces intensités.

Nous nous sommes servis du *Comparateur photométrique de Ripert-Bernheim*, présenté à la Société



VUE DE PROFIL DU COMPAREUR-PHOTOMÉTRIQUE
RIPERT-BERNHEIM

B, Oeillette; Oc, Oculaire; M, Disque à filtres monochromatiques; S, Prisme séparateur; A, Boîte à pile; Ob, Objectifs; E, Eclairage; T, Tambour divisé de lecture; D, Mécanisme; C, Commande du différentiel; H, Charnière d'inclinaison; I, Index marquant l'inclinaison; L, Support porte-objets fixe; R, Cuvettes et leur coulisseau; U, Serrage du coulisseau; P, Eprouvettes et leur support; F, Faisceau lumineux.

des Experts-chimistes dans sa séance de juillet 1929, et dont la description a été donnée dans le Bulletin des Falsifications et des Fraudes d'Octobre.

Ce *Comparateur photométrique* est basé d'une part sur le principe du colorimètre et d'autre part sur le principe du photomètre différentiel.



Appareil d'analyse « PANSCOPE » type Laboratoire Standard avec le COMPAREUR PHOTOMÉTRIQUE RIPERT-BERNHEIM (1).

■ (1) *La Technique de l'Ultra-Violet*, 44, Rue de la Jonquière, Paris (17°).

Dans deux vases identiques d'un modèle type sont déposées les matières à comparer ; ces vases se placent devant les lentilles de l'appareil optique qui permet de voir la surface fluorescente toujours suivant le même angle.

Les lumières émises par les substances placées au foyer antérieur des lentilles frontales suivent un trajet parallèle et tombent sur deux parallélépipèdes accolés à réflexion totale. Ces deux plages lumineuses juxtaposées sur le parallélépipède sont examinées à l'aide d'un oculaire positif. Ainsi la pupille est placée dans des conditions d'examens identiques pour les deux substances et l'œil pourra définir l'intensité et la qualité du rayonnement. Un système photométrique différentiel permet d'égaliser l'intensité lumineuse des deux plages. Il est basé sur le principe de l'œil de chat : l'ouverture d'un des carrés correspond à la fermeture de l'autre ; le mouvement de ces diaphragmes est transmis par crémaillère et pignons. Un tambour gradué de 0 à 50 permet de mesurer la translation. Cette graduation est à 0 quand les deux carrés ont une ouverture égale, et à + 50 à droite ou à — 50 à gauche quand l'un des deux carrés est complètement fermé. Comme il n'est pas commode d'avoir des mesures plus ou moins, nous prendrons désormais comme 0 le 50 de gauche et nous compterons de 0 à 100 depuis — 50 jusqu'à + 50 de la définition précédente. La graduation est donc proportionnelle à la surface des diaphragmes du système photométrique et à l'aide d'une

table il est possible de calculer le rapport des éclairéments des deux substances.

Il était indispensable, pour obtenir une précision suffisante dans la comparaison des fluorescences, d'interposer devant l'œil de l'observateur différents filtres permettant de faire l'observation en lumière monochromatique, c'est-à-dire comparer les parties, par exemple de deux fluorescences, et non pas demander à l'œil d'égaliser un jaune ou un vert avec un bleu. Ces filtres monochromatiques, montés sur un barillet sont bleus, verts, jaunes, rouges. Leur monochromatisme est bon car ils sont choisis parmi les meilleures marques en verre pour le rouge (Schott), gélatine pour le bleu (Watten), gélatine pour le jaune et le vert (Lifa). Un dispositif situé à l'avant du porte-objets permet la comparaison des liquides contenus dans deux tubes en quartz.

Pour comparer la fluorescence des eaux nous avons choisi un type que l'on puisse reproduire à volonté et dont la fluorescence soit dans la teinte de celle des produits à examiner. Ce type était une solution d'anthranilate de méthyle à 50 mgr. par litre, dose supposée moyenne dans les eaux de fleurs d'orange Côte d'Azur.

En outre de la mesure de la fluorescence entre les différentes qualités d'eaux, nous avons recherché sa variation avec le temps et sous l'action des champignons qui se développent dans ces liquides.

(Voir tableau ci-après.)

En tenant compte de la sensibilité de la mesure,

nous trouvons approximativement les mêmes chiffres de comparaison, quel que soit le verre employé entre l'anthranilate de méthyle et la substance fluorescente des eaux. Il semblerait qu'on puisse en conclure que ces deux substances ont à peu près le même spectre de fluorescence. Si nous regardons ces spectres comme constituant un caractère de la substance, de même que les spectres d'absorption constituent une caractéristique des matières colorantes, nous aurons une forte présomption à dire que la majeure partie de la matière fluorescente des eaux est de l'anthranilate de méthyle. Cette même raison nous permettrait de dire que la fluorescence de l'eau de brouts est probablement due à l'anthranilate de méthyle.

Nous avons étalonné notre solution d'anthranilate de méthyle par rapport à elle-même : la fluorescence, sans devenir nulle, est très faible pour une concentration de 1 mgr. par litre. Les observations ont été faites en lumière bleue (il en sera de même des suivantes).

Teneurs en anthranilate de méthyle	1 mgr.	12,5	25
Lectures	87 mgr.	76	20

Etant donné (9) que l'intensité de la fluorescence n'est proportionnelle en général que dans certaines zones de concentration, il était intéressant de savoir d'abord si, dans les concentrations de 0 à 100 et 100 à 1.000 mgr. d'anthranilate de méthyle par litre, il y avait proportionnalité entre la concentration et l'in-

tensité de fluorescence. Nos mesures que nous indiquons ici nous montrent nettement qu'aux erreurs d'expérience près il y a proportionnalité :

Egalité de fluorescence.... 50 de la graduation.

Moins fluorescent..... > 50

Plus fluorescent..... < 50

Témoin : Solution d'anthranilate de méthyle à 50 mgr. par litre.

MESURES DE JANVIER 1930.		Sans écran	Ecran bleu	Ecran vert	Ecran jaune
Eau de fleurs d'oranger 1928	Tête.....	76	76	73	73
	Queue....	81	85	85	80
	Ech. moy.	73	73	70	68
Eau de fleurs d'oranger 1929	Ech. N° 1.	63	67	59	63
	Ech. N° 2.	75	77	75	71
	Ech. N° 3.	68	70	70	67
Eau de brouts d'oranger 1929	Ech. N° 1.	76	76	71	70
	Ech. N° 2.	79	79	79	77
	Ech. N° 3.	78	79	73	73
	Ech. N° 4.	87	87	83	79
Eau de distillation sur petit-grain	Ech. N° 1.	70	70	72	69
	Ech. N° 2.	71	70	70	69
Eau de distillation avec anthranilate		21	23	25	25

Une mesure de l'intensité de fluorescence peut donc servir à évaluer la concentration de la substance fluorescente, probablement l'anthranilate de méthyle.

Témoins : Solutions d'anthranilate contenant par litre :

100 mgr				1000 mgr			
Teneurs	Lectures	Teneurs	Lectures	Teneurs	Lectures	Teneurs	Lectures
10	77	60	62	100	73	750	56
20	72	70	59	200	69		
30	68	80	56	300	68		
40	66	90	54	400	64		
50	64			500	61		

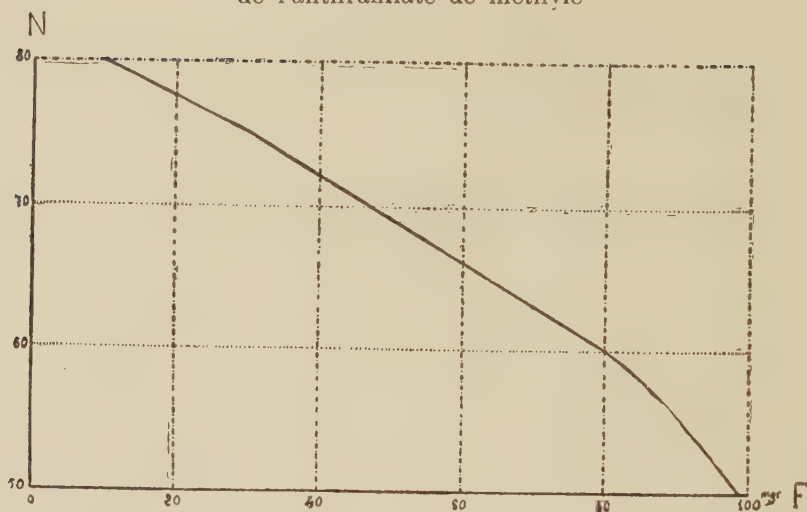
Nota : Le rapport de 10 à 100 mgr. est peu différent de celui de 100 à 1.000 mgr. comme on peut le voir d'ailleurs d'après le parallélisme des courbes.

Un essai de l'eau de fleurs d'oranger 1930 nous a montré que sa fluorescence est supérieure à celle de la solution témoin à 50 mgr. d'anthranilate de méthyle par litre tandis qu'elle est égale ou inférieure à une solution à 100 mgr.

Nous avons donc dressé spécialement une courbe de fluorescence avec une solution témoin d'anthranilate à 100 mgr. par litre : nous la reproduisons.

Teneurs	Lectures	Teneurs	Lectures
10	80	50	69
20	77	60	66
30	75	70	63
40	72	80	60
		90	55

COURBE DE FLUORESCENCE
de l'anthranilate de méthyle



Déterminations :	Lectures	Teneurs
Eau de fleurs d'oranger récolte 1928	70	46 mgr.
— — — 1929	65	63 —
— — — 1930		
kilo-kilo.	57	86 —
tête.....	50	100 —
queue...	70	46 —
Eau de brouts d'oranger récolte 1930	80	10 —
Eau de fleurs d'oranger artificielle (Polak)	72	40 —

Nous indiquons en regard des lectures de l'appareil la teneur en anthranilate qui serait obtenue si la fluorescence était due uniquement à ce corps.

Remarque pratique : Nous avons là un moyen extrêmement commode de différencier l'eau de fleurs avec l'eau de feuilles d'oranger et même d'identifier leur mélange, surtout s'il s'agit — comme presque toujours commercialement — de produits ayant moins d'un an de fabrication.

Il serait d'ailleurs fort intéressant de savoir si la fluorescence est due seulement à l'anthranilate de méthyle et pour cela de faire un dosage comparatif. Des travaux antérieurs importants ont été faits à ce sujet. Nous nous permettons de les rappeler.

M. BONIS (6) a indiqué la transformation de l'anthranilate en une matière colorante rouge par diazotation et copulation sur le β naphthol ; il n'a pu peser quantitativement ce rouge d'acide anthranilique à cause des impuretés entraînées.

MM. KLING, FLORENTIN et GELIN (7) ont opéré la diazotation, puis copulé avec le sel R (naphthol-disulfonate 3,6). Ils ont comparé la nuance obtenue avec la couleur fournie par une solution d'anthranilate de méthyle de titre connu.

Nous avons repris leurs expériences sur les eaux aromatiques mais sommes arrivés à des précipités pas très solubles ; après les avoir dissous dans le minimum d'eau il ne nous a pas été possible de comparer leurs teintes avec celles obtenues à partir d'anthranilate de méthyle pur : il y a équivalence de profondeur de teinte mais non similitude. Nous n'avons pas été plus heureux en copulant avec l'acide G.

Ces auteurs, examinant la fluorescence en lumière visible, sans appareil, des eaux d'oranger, écrivent :

« Il semble bien que ce soit à l'anthranilate de méthyle qu'il convienne d'attribuer le produit de la fluorescence qu'acquièrent les eaux de fleurs d'oranger quand elles sont étendues de leur volume d'alcool à 95° ; on constate malheureusement qu'il n'existe aucune relation entre l'intensité de la fluorescence et la teneur en anthranilate déterminée comme nous venons de l'indiquer, ce qui semblerait indiquer que la réaction de la diazotation porte sur des éléments autres que l'anthranilate. »

En effet, on peut s'étonner de voir signaler par exemple des fluorescences « à peu près nulle », « faible » pour des teneurs mesurées par leur méthode correspondant à 36, 39 mgr. d'anthranilate par litre qui représentent sur notre courbe des fluorescences très nettement visibles. L'eau de brouts elle-même a une fluorescence faible mais visible, surtout grâce à l'excellent filtre Panscope Bernheim et facilement mesurable par le comparateur photométrique Ripert-Bernheim.

Sans préjuger de la cause de la fluorescence nous sommes enfin amenés à émettre une opinion opposée à celle de MM. KLING, FLORENTIN et GELIN sur deux points :

1°) Nos mesures montrent, contrairement aux conclusions de ces savants, que la fluorescence diminue progressivement avec le vieillissement :

Mesures du 17 mai 1930	Récolte 1930 : 57
sur l'eau kilo-kilo.	— 1929 : 65
	— 1928 : 70

2°) Au lieu que la fluorescence aille comme ils l'indiquent en croissant avec le progrès de la distillation, la fluorescence est maxima au début de la distillation et décroît progressivement (*voir tableau*).

D'ailleurs, nous citerons à l'appui de cette dernière conclusion une vieille appellation de Grasse pour l'eau de tête : « la bleue » (« sa blu »), allusion à la fluorescence particulièrement prononcée de cette eau. Il est curieux de retrouver dans l'empirisme une observation scientifique aussi intéressante.

En définitive, la méthode d'examen scientifique de l'eau de fleurs d'oranger en lumière ultra-violette nous amène à des conclusions certaines qui nous semblent devoir s'imposer dans la pratique du laboratoire de contrôle. Nous nous permettons d'insister sur ce procédé élégant, immédiat, pratique, pour reconnaître la valeur d'une eau de fleurs d'oranger :

pure et de distillation récente : pour apprécier sa dilution par rapport au kilo de fleurs servant de base;

pure kilo-kilo vieillie : pour commenter sa bonne conservation ;

mélangée à l'eau de brouts : pour apprécier sa valeur marchande.

Addendum

Au cours de nos vérifications des méthodes indiquées nous avons employé la réaction LEGAL-BONIS au nitroprussiate (6) qui serait due, d'après MM. KLING, FLORENTIN et GELIN (7), à l'indol (ce qui nous semble vraisemblable) contenu dans l'eau de fleurs et non dans l'eau de feuilles d'oranger.

Voici nos résultats :

5 cm³ eau fleurs d'or. + $\frac{1}{2}$ cm³ nitroprussiate : coloration jaune brun clair ;
+ $\frac{1}{2}$ cm³ soude 5 % : coloration jaune clair ;
+ $\frac{1}{2}$ cm³ acide acétique cristallisable : coloration verte très fugace passant au gris ;
addition le plus rapidement possible de : 2 à 3 cm³ solution à 10 % de sulfate de zinc : formation d'une laque bleu violacée ;
Si l'addition est trop lente : laque violet rouge.

Nous recommandons notre « modus operandi » : filtrer et laver la laque avec de l'eau ou mieux une solution très étendue de sulfate de zinc ; la coloration est bien plus nette sur le blanc du filtre.

L'eau de feuilles d'oranger dans les mêmes conditions donne une laque jaune sale.

Un mélange à parties égales donne une laque brune plus ou moins rougeâtre néanmoins suffisamment nette pour reconnaître la présence de fleurs.

Les eaux de fleurs d'oranger après un an en cuve donnent encore la réaction.

Une eau de tête conservée un an et demi dans une bouteille à moitié pleine à la lumière diffuse a donné une coloration violet rougeâtre semblable à un mélange fleurs et feuilles.

Une eau de queue dans les mêmes conditions a fourni une laque jaune sale faisant penser à une eau de feuilles.

Les eaux de roses, géranium, laurier-cerise, noyaux, menthe, donnent des colorations jaune-brun non spécifiques.

Champignons des eaux aromatiques

Notre étude systématique des variations de pH porte sur les récoltes 1927, 1928, 1929 et 1930. Elle nous a montré que la plupart des eaux distillées aromatiques ont, au moment de leur fabrication, un pH généralement compris entre 4 et 5

Elles vont désormais se trouver au contact de l'air dans des récipients imparfaitement clos ou au cours de transvasements, d'où les conséquences suivantes :

perte probable de principes volatils ;

transformation possible de constituants par oxydation ;

ensemencements à peu près certains par les spores contenues dans les poussières.

Examinons plus attentivement ce dernier point.

Il est constant de voir dans la plupart des eaux aromatiques la formation plus ou moins rapide d'un dépôt parfois très abondant. C'est tantôt un mycélium en boules agglomérées, tantôt un feutrage de filaments plus ou moins ténus et filants de couleur grise ou brun-jaune. BARNOUVIN y aurait trouvé des algues, des bactéries, et surtout des champignons, dont le plus

fréquent serait d'après lui, « l'*Hygrocrocis hydrolatorum* ».

Nous avons demandé à M. le Professeur BODIN si ces aspects nettements divers ne seraient pas dus surtout au polymorphisme d'un champignon, afin de pouvoir essayer plus facilement d'éviter son développement. En effet, le savant Professeur de Bactériologie de l'Ecole de Médecine de Rennes a trouvé dans nos nombreux échantillons le « *Penicillium glaucum* » seul, associé dans un cas avec un « *Aspergillus* ».

On sait d'après les travaux de BEAUVERIE que les espèces décrites autrefois sous le nom « d'*Hygrocrocis* » dans les solutions et qui correspondent tout à fait aux masses filamenteuses que nous avons observées ne sont que des formes du « *Penicillium* » se développant en anaérobie et sans avoir ses formes de reproduction habituelles.

Au sein des eaux distillées aromatiques le mycélium s'accroît abondamment uniquement par bourgeonnement et le passage à travers du papier-filtre n'empêche pas une nouvelle formation rapide.

Sur le bouchon cette moisissure s'étale en un revêtement bleuâtre ou blanchâtre sur la partie face au liquide dont l'humidité se trouve entretenue par l'évaporation dans l'enceinte du flacon. Les formes de reproduction habituelles de ce champignon par conidies sont alors abondantes.

Mais au point de vue pratique il y a formation sur ce bouchon d'une odeur caractéristique de « moisi » qui imprègne le goulot et ne permet d'apprécier le

parfum vrai du liquide que si celui-ci est senti hors du flacon.

Conclusion pratique

Comme conclusion immédiate nous préconisons de conserver les eaux distillées aromatiques dans les flacons émeri ou à bouchons paraffinés.

Nous avons essayé d'empêcher la formation de mycélium par agitation avec de la magnésie, du talc, du carbonate de chaux qui auraient pu aider à fixer les filaments microscopiques au papier-filtre ; ces corps amenaient le pH à l'alcalinité (danger d'altération du parfum) ; nous avons pu ainsi ralentir et diminuer le développement de champignons mais non le supprimer complètement.

Nous n'avons pas été plus heureux en amenant le pH à une acidité plus marquée par des traces d'acide anthranilique ou d'acide succinique.

Ceci était à prévoir car les moisissures peuvent pousser entre les pH 3 et 9 comme l'ont montré MM. BODIN et CORMIER (11). BEAUVÉRIE en a même constaté dans une solution contenant 20 gr. d'HCl par litre.

Nous avons en vue d'autres méthodes. Les essais préliminaires nous ont donné des résultats encourageants et nous espérons pouvoir préserver les eaux distillées aromatiques, — pour lesquelles nous avons des préoccupations constantes, — de ces maladies cryptogamiques qui nuisent à leur conservation

(arôme, propriétés thérapeutiques) et encore bien davantage à leur présentation.

Les pharmaciens seraient délivrés du souci des filtrations incessantes des eaux de fleurs d'oranger ou de rose ; ils auraient la facilité de préparer leur conditionnement à l'avance et ne seraient plus contraints d'enfermer les eaux exposées à la vue du public dans des flacons « bleus » destinés à masquer les champignons, mais qui favorisent peut-être les transformations chimiques au sein du liquide par les rayons bleus ou violets. Une autre heureuse conséquence serait un emploi plus généralisé.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE PHYSIOLOGIQUE DE QUELQUES EAUX AROMATIQUES

Action sur le cœur isolé

Ainsi que nous l'avons dit dans l'Introduction, il nous a paru intéressant d'examiner si par des essais physiologiques, il était possible de caractériser les différentes eaux distillées aromatiques.

Il était d'ailleurs important de faire, sur le cœur isolé, une étude physiologique précise de ces eaux dont l'action thérapeutique globale est depuis longtemps connue. Cette étude n'a pas encore été à notre connaissance faite jusqu'ici.

Des travaux un peu analogues viennent d'être publiés (12) portant sur l'influence des eaux minérales sur des cœurs d'escargots. La différence est évidente. Nous n'avons pas affaire du tout, dans le cas

examiné par nous, à des actions presque exclusivement ioniques comme celles qui dominent dans les eaux minérales.

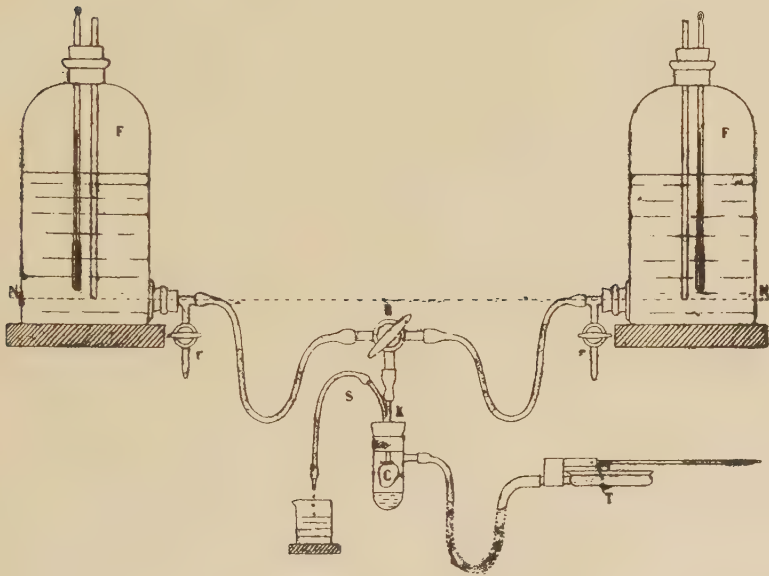
Technique expérimentale. — Il nous a semblé important au point de vue physiologique d'employer comme liquide actif sur le cœur un liquide qui posséderait le même pH et le même abaissement cryoscopique, caractères probablement importants pour la survie du cœur.

C'est ainsi que l'eau de fleurs d'oranger Ringer avait un pH de 7,35 et un abaissement cryoscopique de 0°,35, à peu près comme le Ringer normal.

Tous les essais ont été faits sur des cœurs de grenouilles isolés dont les battements étaient entretenus à un rythme et à une amplitude bien constants par perfusion de liquide de Ringer ; à ce liquide pouvait être substitué très rapidement un autre liquide de perfusion, n'en différant que par la présence de la substance à essayer et arrivant au cœur exactement dans les mêmes conditions physiques de pression et de température que le premier. Le dispositif représenté schématiquement permet d'obtenir ce résultat d'une façon particulièrement simple et commode.

Les deux liquides de perfusion arrivent au cœur de deux flacons à écoulement sous pression constante (F.F.) renfermant, l'un le liquide de Ringer normal, l'autre le liquide de Ringer contenant le produit à essayer. Les tubes d'entrée d'air dans chacun de ces deux flacons de Mariotte ayant leurs extrémités infé-

rieures à un même niveau horizontal (N. N.) l'écoulement des liquides des deux flacons se fait dans le cœur exactement sous une même pression qui a pour valeur la distance verticale entre l'extrémité de ces tubes et



Dispositif expérimental pour la perfusion
du cœur isolé de la grenouille

le cœur (environ de 25 mm. dans nos expériences). Des thermomètres placés dans les flacons servent à s'assurer avant toute expérience que les deux liquides sont bien à la même température (température du

laboratoire). Un robinet à deux directions R muni d'une voie en L et disposé entre les flacons et le cœur permet de substituer l'un à l'autre par une manœuvre facile et très rapide les deux liquides de perfusion. Le passage du liquide à travers le cœur se fait par le moyen d'une canule double de KRONECKER (K), introduite jusque dans le ventricule par une incision de l'oreillette gauche et dont l'extrémité est liée sur le cœur un peu au-dessus du sillon auriculo-ventriculaire. Le liquide de perfusion pénètre dans le ventricule par un des tubes de cette canule mis en rapport avec le robinet distributeur et s'en échappe librement par l'autre tube (S).

Le mode d'inscription des battements du cœur, adopté après divers essais qui n'avaient pas donné toute satisfaction, a été l'inscription des changements de volume du cœur.

Le cœur (C) est enfermé dans un tube de verre de petite dimension mis en communication avec un tambour inscripteur sensible (T) ; le tambour est disposé de façon que les systoles s'inscrivent sur le tracé par des lignes ascendantes. Enfin les temps d'irrigation par les liquides contenant les substances à essayer ont été dans toutes nos expériences exactement marqués sur les tracés par la mise en action d'un signal de Deprez pendant leur passage à travers le cœur.

Le liquide de perfusion employé pour l'entretien des battements du cœur isolé a été le liquide de Ringer :

Eau	1.000
Cl Na	6
Cl K	0,075
Cl ² Ca	0,1
CO ³ HNa	0,1
Oxygène	à saturation.

Le pH de ce liquide mesuré a été trouvé de 7,61, l'abaissement du point de congélation $\Delta = 0^{\circ},36$.

Les liquides de perfusion contenant les produits à essayer étaient des liquides de Ringer dans lesquels l'eau était remplacée en totalité ou en partie par l'eau distillée aromatique étudiée. La composition saline de ces liquides était la même que celle du Ringer normal, sauf en ce qui concerne la proportion de Cl Na, qui fut légèrement diminuée pour obtenir des liquides ayant très sensiblement le même pH et même Δ que le Ringer normal.

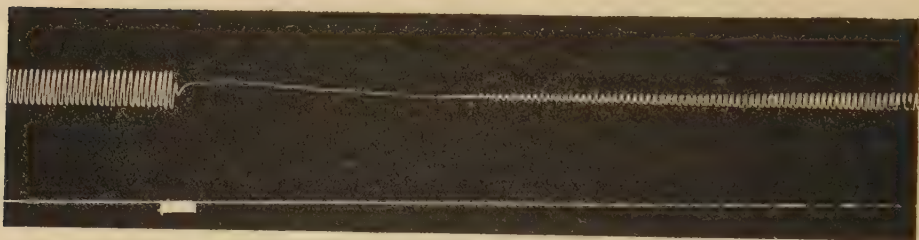
Les expériences ont été faites sur des cœurs de « rana viridis » et de « rana temporaria », mais les résultats obtenus furent pour chaque substance essayée exactement les mêmes avec ces deux espèces de grenouilles.

Nous avons étudié l'action sur le cœur isolé des eaux distillées aromatiques suivantes : eau de laurier-cerise, eau de noyaux, eau d'oranger (fleurs et feuilles), eau de menthe, eau de rose.

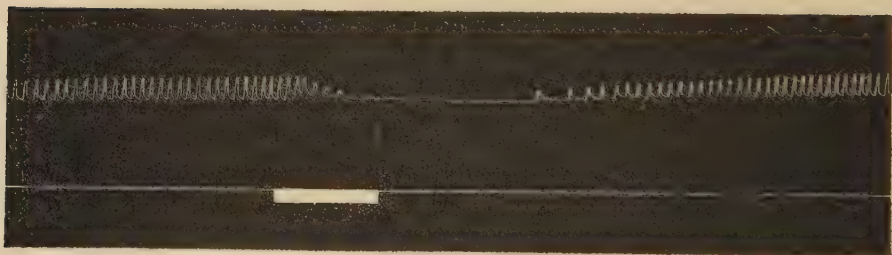
Eau distillée de laurier-cerise. — Lorsque, sur un cœur isolé dont les battements sont entretenus bien

PLANCHE I

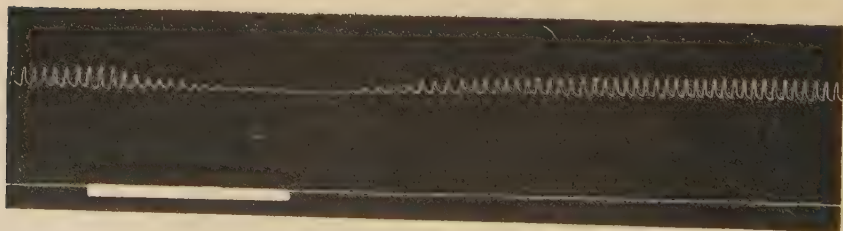
ACTION DE L'EAU DISTILLÉE DE LAURIER-CERISE



Tracé 1. — Eau de Laurier-cerise Codex



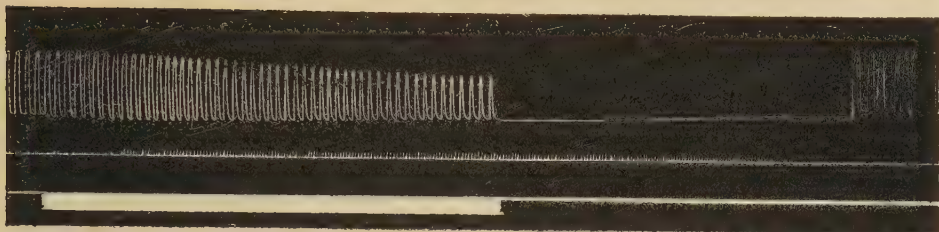
Tracé 2. — Eau de Laurier-cerise Codex diluée au dixième



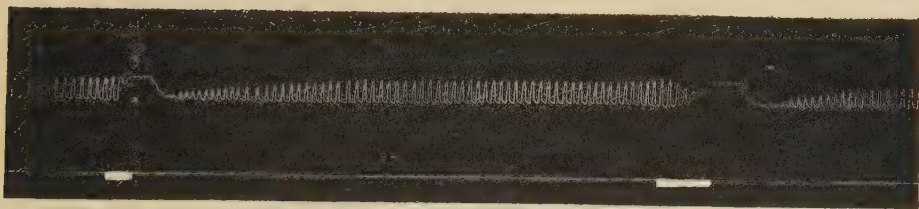
Tracé 3. — Eau de Laurier-cerise Codex au dixième

PLANCHE II

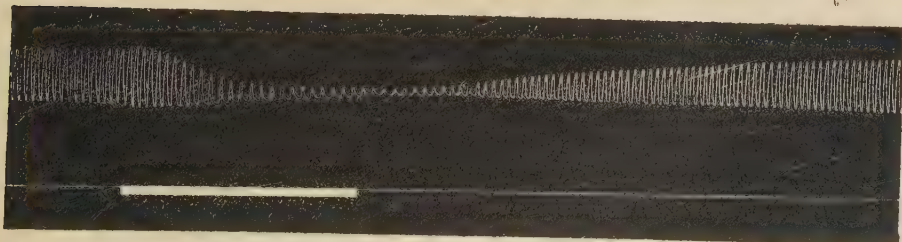
ACTION DES CONSTITUANTS DE L'EAU DISTILLÉE
DE LAURIER-CERISE



Tracé 1. — Action d'une solution d'acide cyanhydrique à 100^mgr pour 100 cm³



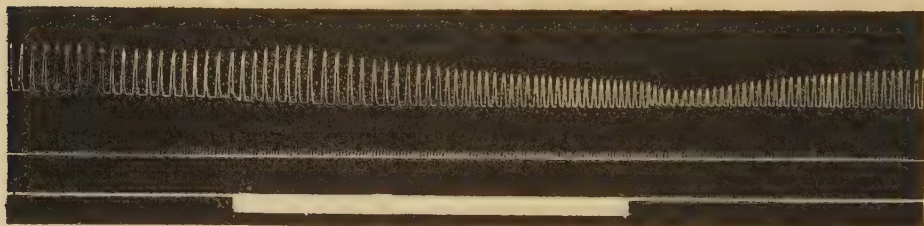
Tracé 2. — Action d'une solution d'aldéhyde benzoïque à 2/1000°



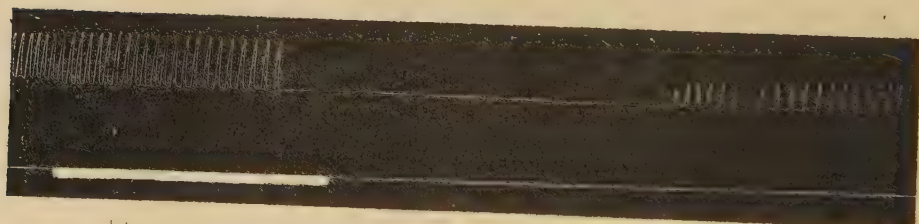
Tracé 3. — Action d'une solution d'aldéhyde benzoïque à 2/10000°

PLANCHE III

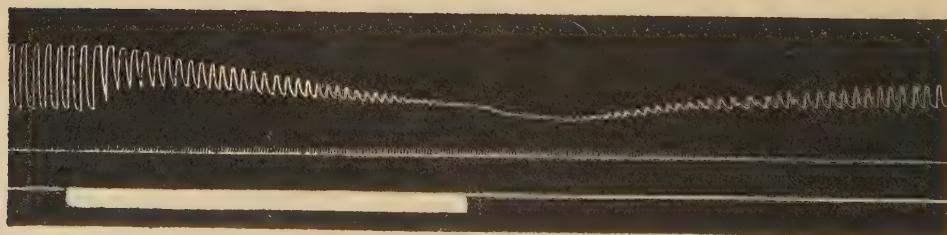
ACTION DE L'EAU DISTILLÉE DE FLEURS D'ORANGER (eau kilo-kilo)
PASSAGES SUCCESSIFS SUR UN MÊME CŒUR



Tracé 1



Tracé 2



Tracé 3.

constants par perfusion de liquide de Ringer normal, on substitue rapidement à ce liquide un Ringer dans lequel l'eau a été remplacée en totalité par l'eau distillée de laurier-cerise du Codex, on produit un arrêt immédiat des battements avec contracture du muscle cardiaque ; si le passage de ce liquide toxique n'a duré que très peu de temps, l'irrigation au Ringer normal fait réapparaître les battements qui, d'abord très faibles, reviennent progressivement à leur hauteur primitive (Pl. I, tracé 1). Des solutions moins concentrées en laurier-cerise (solution à 1/10) produisent une diminution graduelle de la hauteur des battements pouvant aller jusqu'à l'arrêt complet si la durée de passage est suffisante (Pl. I, tracé 2). Avec ces solutions diluées on constate en même temps une diminution du rythme ; mais l'arrêt, lorsqu'il se produit, se fait toujours en diastole sans aucune contracture. Une solution encore plus diluée (solution à 1/100) n'arrête plus le cœur mais détermine encore une diminution très nette de l'amplitude des systoles (Pl. I, tracé 3).

Eau distillée de noyaux. — Des actions absolument analogues ont été obtenues avec l'eau distillée de noyaux. L'eau de noyaux employée a été soit une eau distillée contenant 100 milligrammes d'acide cyanhydrique pour 100 centimètres cubes (proportion d'acide cyanhydrique dans l'eau distillée de laurier-cerise du Codex), soit des eaux diluées au dixième et au centième.

L'eau à 100 milligr. pour 100 cm³ produit un arrêt avec contracture, mais l'arrêt est moins brusque qu'avec l'eau de laurier-cerise (Fig. 5) ; l'eau diluée au dixième produit un arrêt sans contracture ; l'eau diluée au centième ne produit ni arrêt ni contracture mais seulement un ralentissement du rythme.

Action des constituants des eaux distillées de laurier-cerise et de noyaux sur le cœur. — L'eau de laurier-cerise et l'eau de noyaux sont des eaux aromatiques très voisines au point de vue chimique. Elles contiennent en effet les mêmes constituants : de l'acide cyanhydrique et de l'aldéhyde benzoïque. Il n'est dès lors pas surprenant qu'elles aient même action sur le cœur ; mais il était intéressant de rechercher si certaines particularités de l'action physiologique de ces eaux, comme la contracture, étaient dues spécialement à l'un ou à l'autre de leurs constituants. A cet effet, nous avons fait passer à travers le cœur soit du liquide de Ringer contenant de l'acide cyanhydrique pur dans les proportions où cet acide se trouve dans l'eau de laurier-cerise du Codex (100 milligr. pour 100 cc.), soit du liquide de Ringer contenant de l'aldéhyde benzoïque pur à 2 pour 1.000.

La solution d'acide cyanhydrique pur détermine un arrêt du cœur en diastole *sans contracture* ; l'arrêt est beaucoup plus tardif qu'avec l'eau de laurier-cerise du Codex ou l'eau de noyaux ; il se produit sans période nette de diminution graduelle de la hauteur des battements. La reprise des contractions car-

driques se fait progressivement sous l'influence du lavage du cœur par Ringer normal (Pl. II, tracé 1).

La solution d'aldéhyde benzoïque pur à 2/1.000 produit l'arrêt immédiat et brusque du cœur *avec contracture* (Pl. II, tracé 2). Une solution d'aldéhyde benzoïque plus diluée (2/10.000) arrête le cœur après diminution progressive de la hauteur des systoles sans aucune contracture (Pl. II, tracé 3). Avec l'une ou l'autre de ces solutions (2/1.000 ou 2/10.000) la reprise des battements sous l'influence du passage de Ringer normal est progressive.

Somme toute les solutions d'aldéhyde benzoïque pur ont sur le cœur isolé une action identique à celle des eaux de laurier-cerise et de noyaux : arrêt immédiat avec contracture dans le cas de liquide contenant une proportion d'aldéhyde benzoïque voisine de 2/1.000, arrêt progressif sans contracture dans le cas de liquides plus dilués. L'arrêt avec contracture ne se produisant pas avec les solutions d'acide cyanhydrique pur, on peut conclure de ces essais que l'arrêt brusque du cœur en contracture observé avec l'eau de laurier-cerise du Codex et l'eau de noyaux de concentration correspondante est dû non à la présence dans ces eaux distillées d'acide cyanhydrique mais à leur teneur en aldéhyde benzoïque.

Cette conclusion a été du reste confirmée par l'expérience de contrôle suivante : Si, par l'action du vide prolongé sous une cloche contenant une solution de potasse, on enlève à l'eau de laurier-cerise du Codex la presque totalité de son acide cyanhydrique, cette

solution, qui ne contient plus guère alors que de l'aldéhyde benzoïque, produit des arrêts du cœur avec contracture comme l'eau distillée de laurier-cerise non soumise à ce traitement.

Autres eaux distillées aromatiques. — Même sans tenir compte des essences que contiennent les eaux de laurier-cerise et de noyaux, la présence dans ces eaux aromatiques d'un corps doué d'une toxicité aussi élevée que l'acide cyanhydrique pouvait faire prévoir avant toute expérience les perturbations physiologiques graves que déterminerait leur passage à travers le cœur. Il n'en était évidemment pas de même pour les eaux d'oranger, de menthe, de rose que nous avons également étudiées. Si la thérapeutique populaire emploie depuis fort longtemps certaines de ces eaux distillées, en particulier l'eau de menthe et surtout l'eau d'oranger, pour « calmer les nerfs » et combattre les palpitations cardiaques, nous ne nous attendions guère à pouvoir constater expérimentalement cette action calmante et frénatrice, et cependant nos essais nous ont montré que le passage de ces produits à travers le cœur isolé déterminait des modifications très évidentes dans les contractions du cœur. Qu'il s'agisse d'eaux d'oranger, d'eau de menthe ou d'eau de rose, l'action constatée a toujours été une action frénatrice, diminution de l'amplitude des systoles ou même arrêt complet du cœur.

Eaux distillées d'oranger. — Les eaux d'oranger

qu'on trouve dans le commerce sont, soit des eaux végétales naturelles, soit des eaux synthétiques dont la base est l'anthranilate de méthyle et qui ont un parfum rappelant celui des eaux naturelles.

Les eaux naturelles d'oranger sont de deux sortes : les eaux de fleurs d'oranger et les eaux de feuilles d'oranger encore appelées « eaux de brouts ». On les obtient en distillant immédiatement au moment de la récolte les fleurs ou les feuilles d'oranger mises dans l'alambic avec de l'eau. En général la préparation de ces eaux naturelles est telle qu'un kilogramme d'eau distillée aromatique représente un kilogramme de fleurs ou de feuilles, d'où la dénomination d'eau kilo-kilo qui leur est donnée dans l'industrie. Ce sont ces eaux d'oranger naturelles kilo-kilo qui ont seules servi à nos essais. L'action des eaux synthétiques n'a pas été recherchée, mais cependant comme on admet la présence dans les eaux naturelles de feuilles et surtout de fleurs d'oranger d'une certaine proportion d'anthranilate de méthyle, base des eaux synthétiques, nous avons été amené à examiner aussi l'action de ce produit à l'état pur sur le cœur.

Nous n'avons pas observé de différences appréciables entre l'action de l'eau de fleurs et celle de l'eau de feuilles sur le cœur isolé. Lorsqu'on fait passer à travers le cœur du liquide de Ringer dans lequel l'eau a été remplacée en totalité par l'eau distillée kilo-kilo de feuilles ou de fleurs d'oranger, on produit une diminution dans la hauteur des contractions ou des arrêts en général, parfois avec contracture du

muscle cardiaque ; l'arrêt est tantôt progressif, tantôt brusque ; le passage de Ringer normal amène la reprise des battements, mais cette reprise se fait tantôt d'une façon graduelle, tantôt brusquement. Un examen plus approfondi des très nombreuses expériences que nous avons faites avec les eaux d'oranger nous a permis de trouver la cause de ces résultats au premier abord très discordants dans les modalités d'action de ces eaux sur le cœur. L'action des eaux d'oranger sur le cœur diffère suivant qu'elles sont mises en rapport d'une fibre cardiaque qui n'a encore jamais subi leur influence ou d'une fibre cardiaque qui a été déjà irriguée avec ces eaux distillées.

Lorsqu'on fait agir l'eau d'oranger sur un cœur qui n'a encore servi à aucun essai, on observe une diminution graduelle de la hauteur des systoles pouvant aller jusqu'à l'arrêt complet en diastole ; la reprise des battements sous l'influence du passage de Ringer normal se fait progressivement (Pl. III, tracé 1). Si on soumet le même cœur, qui a déjà été intoxiqué par l'eau d'oranger, à de nouveaux passages du même liquide, on observe un arrêt brusque du cœur en diastole sans qu'il se produise parfois aucune diminution préalable dans la hauteur des contractions ; dans ce cas, la réapparition des battements sous l'influence du lavage au Ringer normal se fait également brusquement (Pl. III, tracé 2). Enfin si on fait encore passer l'eau d'oranger à travers le cœur on observe une diminution progressive dans la hauteur des contractions pouvant aller jusqu'à l'arrêt complet et une reprise gra-

duelle des battements par lavage au Ringer normal, action absolument identique à ce qu'on observe sur un cœur neuf, mais il se produit en plus une augmentation du tonus du cœur sorte de contracture manifestée sur le tracé par une élévation générale de la courbe (Pl. III, tracé 3).

On peut dire d'une façon générale que les eaux naturelles d'oranger kilo-kilo ont une action toxique très évidente sur le cœur, qu'il s'agisse d'eau de fleurs ou d'eau de feuilles ; mais cette action toxique se manifeste d'une façon différente suivant l'état physiologique dans lequel se trouve le cœur au moment de l'essai. Les eaux d'oranger sont assez actives car des solutions diluées au dixième ou même au vingtième déterminent encore une diminution nette dans l'amplitude des contractions cardiaques.

Solutions d'anthranilate de méthyle. — On admet généralement qu'en plus d'essences dont la nature est mal connue, les eaux distillées d'oranger contiennent de l'anthranilate de méthyle à l'état de traces pour les eaux distillées de feuilles et à une dose beaucoup plus élevée pour les eaux distillées de fleurs. D'après MM. KLING, FLORENTIN et GELIN, la proportion de ce corps dans une bonne eau de fleurs d'oranger serait de 50 milligr. par litre. Un liquide de Ringer contenant cette proportion d'anthranilate de méthyle et essayé n'a amené aucune modification dans le fonctionnement du cœur. Par contre, un liquide de Ringer contenant 500 milligrammes par litre d'anthranilate a pro-

duit des actions frénatrices analogues à celles qu'on observe avec l'eau de fleurs ou de feuilles d'oranger : arrêt tantôt progressif, tantôt brusque, suivant que le cœur avait été plus ou moins de fois soumis à l'action du liquide toxique.

On pourrait conclure de ces faits que si ces actions physiologiques sont dues uniquement à l'anthranilate de méthyle composant, la proportion de celui-ci dans les eaux essayées est notablement plus grande que celle que des dosages chimiques, de précision d'ailleurs contestable, ont indiquée.

Un procédé de recherche qualitative et de dosage quantitatif de cette substance, imaginé par nous et décrit plus haut, semble montrer que la proportion de ce corps dans l'eau de fleurs et l'eau de feuilles n'est pas aussi différente qu'on l'admet généralement ce qui concorde fort bien avec l'identité d'action physiologique observée dans nos expériences avec l'eau distillée de fleurs, l'eau distillée de feuilles et les solutions pures d'anthranilate de méthyle.

Eau distillée de menthe. — L'eau distillée de menthe kilo-kilo produit une diminution progressive mais rapide de l'amplitude des systoles pouvant aller jusqu'à l'arrêt complet du cœur. La reprise des battements par passage de Ringer normal est graduelle. Une solution au dixième a encore une action très nette.

Eau distillée de rose. — L'eau de rose kilo-kilo

détermine tantôt un arrêt après diminution progressive et assez lente de l'amplitude des contractions, tantôt un arrêt brusque sans diminution préalable de la hauteur des systoles. La reprise des battements sous l'influence de Ringer normal est tantôt progressive, tantôt brusque. Ces différences tiennent peut-être comme dans le cas des eaux d'oranger à des états physiologiques du cœur différents au moment des essais; mais ceci n'a pas été vérifié pour cette eau distillée.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Sous forme de conclusion je vais mettre en évidence les idées générales qui se dégagent de mon travail.

Dans une première partie j'ai repris l'étude des caractères des différentes eaux aromatiques en insistant particulièrement sur les eaux d'oranger.

Il m'a semblé que l'*acidité* devait être particulièrement examinée.

J'ai étudié spécialement un caractère non encore envisagé dans ce cas, l'*acidité ionique* ou, comme on dit, le pH, dont la mesure est en apparence très facile avec les appareils actuels. Après avoir discuté les causes d'erreur très importantes dans ces mesures faites sur des eaux distillées aromatiques, j'ai conclu que le pH est un caractère assez net dont la variation se faisant toujours dans le même sens dans les eaux naturelles sous l'influence en particulier de l'aération et des champignons a été bien précisée par mes observations.

J'ai examiné de plus s'il était possible de se servir d'autres caractères :

viscosité, que l'expérience a montrée trop variable, suivant l'influence de conditions par trop fortuites; *conductibilité*, qui m'a semblé être un caractère par trop délicat pour être utilisé dans la pratique.

Les facteurs d'action sur ces différents caractères ont été discutés.

Le rôle des *champignons* m'a semblé prépondérant surtout sur le pH que ces champignons font varier rapidement jusqu'à 7 pour se maintenir aux environs de cette valeur.

Un examen systématique des *dépôts filamenteux* de différentes eaux aromatiques m'a montré qu'ils étaient dus au seul « *Penicillium glaucum* » associé dans un seul cas à un « *Aspergillus* ».

J'ai étudié un autre caractère qui m'avait été envisagé jusqu'ici que d'une façon purement empirique : *la fluorescence*. En employant un appareil de mesure j'ai pu préciser le rôle et la proportion possible des constituants actifs, en particulier de l'anthranilate, montré l'existence de ce constituant dans toutes les eaux d'oranger, existence qui était jusqu'ici très discutée pour l'eau de feuilles, contestée même par des savants de valeur (7). Cette mesure peut servir sans peine pour la différenciation des eaux de feuilles et de fleurs d'oranger, différenciation qui, jusqu'ici, n'avait pu être faite que sur des eaux pures, très péniblement, et d'une façon discutable sur des mélanges.

Dans la seconde partie j'ai étudié l'action sur le

cœur isolé de grenouille des eaux aromatiques. Cette action n'avait jusqu'ici pas été envisagée. J'ai employé la technique classique, enregistrant le rythme des battements sous l'influence des solutions de Ringer perfusées dans le cœur isolé. Ces solutions de Ringer contenaient, au lieu d'eau distillée, l'eau dont je voulais examiner l'action en ayant soin de conserver le pH et l'abaissement cryoscopique nécessaires à la survie du cœur.

L'eau de fleurs et l'eau de feuilles d'oranger ont la même action ; elles produisent une diminution d'amplitude des battements pouvant aller jusqu'à l'arrêt. J'en tirerai cette conclusion que ces eaux ont les mêmes constituants essentiels ainsi que nous l'avait montré l'examen des caractères physico-chimiques. Les eaux de roses et de menthe produisent des actions analogues. Quant à l'eau de laurier-cerise elle provoque un arrêt avec contracture et j'ai pu, avec des mélanges synthétiques, différencier l'action des constituants : acide cyanhydrique et aldéhyde benzoïque ; la contracture est due à ce dernier.

Vu Bon à imprimer :
Le Président de Thèse,
GORIS.

Vu et PERMIS d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLETY.

Vu :
Le Doyen,
RADAIS.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. JUILLET (a). — Eaux distillées. *Thèse d'agrégation de Pharmacie*. Paris, 4 mai 1914.
- (2) GORIS et VISCHNIAC. — Essai sur la composition chimique des eaux distillées. *Association française pour l'avancement des Sciences*, 1915, p. 180.
- (3) J. CLARK et LUBS. — *J. Washington Read. of Sciences*, t. 5, 610, 1915; t. 6, 481, 1916.
- (4) R. GUYOT. — Altération colorée des eaux distillées en général, de l'eau de fleurs d'oranger en particulier. *Bulletin des Sciences pharmacologiques*, 1916, p. 311; *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 7^e série, t. 13, année 1916, p. 37.
- (5) J. SERRE. — *Thèse de Pharmacie* N° 131, Montpellier, juin 1923. Quelques recherches sur les eaux distillées aromatiques.
- (6) BONIS. — L'eau de fleurs d'oranger et ses falsifica-

(a) NOTA. — Ce tableau ne comprend pas la bibliographie antérieure à 1914. Cette bibliographie, en effet, a été faite d'une façon très complète dans la thèse de M. Juillet⁽¹⁾ et il nous a paru inutile de répéter ces indications.

- tions. *Annales des falsifications et des fraudes*, N° 176, juin 1923.
- (7) KLING, FLORENTIN et GÉLIN. — Observations relatives à la constitution et aux réactions de l'eau de fleurs d'oranger et de l'eau de brouts. *Annales des falsifications et des fraudes*, n° 193, janvier 1925.
- (8) BORDAS et TOUPLAIN. — Considérations au sujet de l'eau distillée pure et neutre. Son emploi dans les milieux biologiques. *Annales des falsifications et des fraudes*, n° 207, mars 1926.
- (9) BAYLE, FABRE et GEORGE. — *Revue de Chimie analytique. Chimie et Industrie*, vol. 17, p. 195, févr. 1927.
- (10) MORVILLEZ et M^{lle} DÉFOSSEZ. — Teneur de l'eau de laurier cerise en aldéhyde benzoïque. *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1^{er} sept. 1927.
- (11) BODIN et CORMIER. — *Communication à la Société de Dermatologie*, 16 mai 1929.
- (12) A. MOUGEOT et V. AUBERTOT. — Les eaux minérales « milieux vitaux » considérées d'après leur action directe sur la cellule myocardique. *Paris Médical*, 20^e année, n° 19, 19 mai 1930.
- (13) J. M. KOLTHOFF. — La réaction de l'eau neutre et distillée. *Biochem Zeits*, CLXVIII, 1927, p. 110; *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1927, p. 365.
- (18) GILDEMEISTER et HOFFMANN. — *Les huiles essentielles*.
- (19) JEANCARD. — *Les parfums*.
- (20) E. J. PARRY. — *The Chemistry of essential oils*.
- (16) J. DAUBIAN-DELISLE. — Contribution à l'étude des huiles essentielles inscrites au Codex. *Thèse de Pharmacie*, 1921, Montpellier.
- (15) ROBL. — Analyses par luminescence, effectuées avec la lampe à vapeur de mercure. *Zeits. fur Angew. Chemie*, XXXIX, 1925, p. 608.

- (17) W. F. WHITMORE et R. E. LÉNEHAN. — Emulsions transparentes de certaines huiles essentielles. *Industr. Eng. Chem.*, sept. 1929, t. 21, n° 9, p. 878-880.
 - (14) U. GIUFFRÉ. — Les fleurs de l'oranger bigaradier et leur parfum. *Riv. Ital. Essenze e Profumi*, 15 sept. 1927, t. 9, n° 9, p. 285-288.
 - (21) BERNHEIM, M. GUYOT et J. RIPERT. — Communication au Neuvième Congrès de Chimie industrielle (avec bibliographie). — *Traité d'analyse par l'Ultra-Violet*.
-

